

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256424

(P2000-256424A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 0 8 F 220/10		C 0 8 F 220/10	4 J 0 0 2
2/22		2/22	4 J 0 1 1
2/44		2/44	C 4 J 0 1 5
4/40		4/40	4 J 0 3 8
C 0 8 L 33/08		C 0 8 L 33/08	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-64642

(22) 出願日 平成11年3月11日 (1999.3.11)

(71) 出願人 00018/068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 石谷 幸一

兵庫県龍野市龍野町日山16

(72) 発明者 稲田 忠博

兵庫県龍野市龍野町日山16

(72) 発明者 原田 昭夫

大阪府枚方市上野2-9, 40-503

(72) 発明者 野口 武

京都府京田辺市花住坂3-16-1

(74) 代理人 10005/874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコールを保護安定剤とするアクリルエマルジョンの製造方法およびその組成物

(57) 【要約】

【課題】 皮膜の強伸度、耐熱性等の諸物性の優れたポリビニルアルコールを保護安定剤とする超高分子量重合体アクリルエマルジョンを提供する。

【解決手段】 アクリル酸エステル系共重合体をポリビニルアルコールの存在下に、モノマー乳化物の粒子径0.5 μ m以下に乳化分散し、乳化重合させる。重合の際、水相の酸素濃度を0.3ppm以下に保持し、ヒドロペルオキシドまたは過硫酸塩を該単量体100重量部に対し0.001~0.2重量部を含むヒドロペルオキシド還元剤-活性剤-キレート化剤または過硫酸塩還元剤-活性剤からなるレドックス系開始剤を用いることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸エステル系共重合体をポリビニルアルコールの存在下に、モノマー乳化物の粒子径0.5 μ m以下に乳化分散し、乳化重合させるポリビニルアルコールを保護安定剤とするアクリルエマルジョンの製造方法。

【請求項2】 アクリル酸エステル系単量体をポリビニルアルコールの存在下に、モノマー乳化物の粒子径0.5 μ m以下に乳化分散し、その後、水相の酸素濃度を0.3ppm以下に保持し、ヒドロペルオキシドまたは過硫酸塩を該単量体100重量部に対し0.001~0.2重量部を含むヒドロペルオキシド還元剤-活性剤-キレート化剤または過硫酸塩還元剤-活性剤からなるレドックス系開始剤を用いることを特徴とする超高分子量重合体アクリルエマルジョンの製造方法。

【請求項3】 請求項1または2の方法により製造されたアクリルエマルジョンを含有する組成物。

【請求項4】 請求項3のアクリルエマルジョンを含有する組成物を塗工した塗工物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は重合安定性および機械的安定性等に優れ、また強靱性及び耐熱性に優れたフィルムを提供する水性エマルジョンの製造方法及びその組成物に関するものである。この組成物は紙のコーティング剤や紙工用・紙管用・塩ビ合板用等の接着剤およびモルタルの混和剤や打粧剤、繊維加工処理剤や感熱紙・インクジェット用紙等の種々の用紙、剥離紙のアンダーコート剤、紙のサイズ剤などに適している。

【0002】

【従来の技術】従来、アクリル酸エステル系単量体の乳化重合に際し、乳化剤としてアニオン系、ノニオン系およびカチオン系界面活性剤が用いられているが、酢酸ビニルの乳化重合の際に用いられるポリビニルアルコールのような保護コロイドは使用されていない。特開平8-245706号では、重合を開始して以降、熟成を開始するまでの間にポリビニルアルコールを添加してエマルジョンを製造する方法を開示しているが、この方法では、乳化重合を開始させるときに乳化剤を使用しているために、各種用途に使用する場合に乳化剤がマイグレーションを起こし、物性に悪影響を及ぼすという問題があった。

【0003】また、特開平6-179705号では保護コロイド剤として末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールを用いエマルジョン粒子と化学的に反応させることによりエマルジョンを製造する方法が提案されているが、この変性ポリビニルアルコールを保護コロイドとしてアクリル系単量体の通常の乳化重合を行った場合、メルカプト基を有するポリビニルアルコールを用いているために、また通常の乳化重合に使われる開始剤で

重合を行っているために、分子量がそれほど高くない。それゆえ、得られたフィルムの強度も弱く、耐熱性にも劣るものであった。さらに、特開平5-214006に超高分子量重合体エマルジョンの製造法が開示されているが、分散剤として乳化剤を用いており、ポリビニルアルコールの系に比べてチクソトロピックな性質を有するためロール適性が悪く、糊飛びがあるため接着剤としての使用が難しい等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に酢酸ビニルの乳化重合では、エマルジョン粒子表面にポリビニルアルコールなどの水溶性高分子を化学的に吸着させることにより、安定性の優れたエマルジョンを得ることが出来、ポリビニルアルコールの重合度、鹸化度を変えることにより所望のエマルジョン粘度が得られることが知られている。しかしながらアクリル系単量体は酢酸ビニル単量体に比べてラジカル反応性が小さくポリビニルアルコールの存在下では乳化重合の初期反応が起こりにくいため、重合時の安定性に乏しく、得られたエマルジョンの機械的安定性に乏しいという問題があった。また、メルカプト基を有するポリビニルアルコールを使用したエマルジョンは、0.2重量%以上の触媒量を用いて通常の乳化重合を行っているために分子量が大きくなり、強靱なフィルムや耐熱性の良いフィルムが得られないという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はポリビニルアルコールの存在下にアクリル系単量体を乳化分散させて乳化重合を行いエマルジョンを製造する方法である。その際、乳化重合の初期反応を起こりやすくするために、乳化物の粒子径を0.5 μ m以下にすることが重要である。さらに、反応系水相の酸素濃度を0.3ppm以下に保持し、ヒドロペルオキシドまたは過硫酸塩を該単量体100重量部に対し0.001~0.2重量部を含むヒドロペルオキシド還元剤-活性剤-キレート化剤または過硫酸塩還元剤-活性剤からなるレドックス系開始剤を用いることにより、さらに好ましく超高分子量重合体アクリルエマルジョンを製造することができる。を特徴とする

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のエマルジョンの製造において用いられるアクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルが挙げられる。これらは単独または2種以上を併用できる。またアクリル系単量体と共重合できる単量体としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N

ーエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド系単量体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体およびその誘導体、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体及びその誘導体、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体およびその誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の不飽和酸が挙げられる。

【0007】さらに本発明に用いられるポリビニルアルコールは水溶性であれば、平均重合度、鹼化度に制限はない。又、チオール基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、シラノール基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、分子内に炭素数4以下の α -オレフィン単位を1~20モル%含有する変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコールを含む。

【0008】前記ポリビニルアルコールの使用量は、エチレン性不飽和単量体100部に対して0.1~100重量部、好ましくは1~50重量部である。ポリビニルアルコールの使用量が0.1重量部より小さい場合には重合が安定に進行せず、また出来たエマルジョンの安定性が得られない。また100重量部より大きくすると重合系の粘度が高くなり均一に重合を進行させることが出来ない。本発明において乳化重合の際に使用する重合開始剤としては、乳化重合に通常使用する水溶性の開始剤、または水溶性のレドックス開始剤、あるいは油溶性開始剤が使用される。水溶性開始剤の例としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が挙げられ、レドックス系開始剤としては過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、トールエンパーオキシド、過硫酸塩等の開始剤とグルコース、デキストロース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組み合わせが考えられる。

【0009】また、油溶性開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシドなどの過硫酸物が挙げられる。この場合にはあらかじめ不飽和単量体中に溶解させておくのが便利である。さらにフィルムの強靱性及び耐熱性を得るためにはその開始剤の使用量が限定される。それらの使用量は単量体100重量部に対し、0.001~0.2重量部、好ましくは0.01~0.1重量部の範囲である。0.001重量部未満の使用量では重合を完結させるためには長時間の反応が必要となるばかりでなく、反応が完結せず、また0.2重量部を越える使用量では重合体の重合度が低下するため好ましくない。

【0010】重合を安定に進めるためにはモノマー乳化物の粒子径を0.5 μ m以下にすることが必要であるが、その調製は、それらポリビニルアルコールと重合す

る単量体を強力乳化装置により乳化することによって行う。モノマー乳化物の粒子径を所定の0.5 μ m以下にするには、強力乳化装置や乳化操作条件を適宜選択しなければならない。その選択が不適当であると、粒子径が0.5 μ m以下または一旦均一なエマルジョンとなっても経時で変化し相分離するなどの不都合が起こる。強力乳化機にはローターとステーターからなるもの、高速回転部よりなるもの、超音波方式、高圧において細孔通過よりなるものなどが対象となり得る。

【0011】耐熱性を付与するため、超高分子量アクリルエマルジョンを製造するには、本発明で使用する重合開始剤の量を極めて少なくし、かつ、反応系水相の酸素濃度を0.3ppm以下に低く保持した条件で反応させることが必要である。この条件は、単に反応系を窒素置換した程度では達成できないほどの低い溶存酸素濃度である。溶存酸素濃度がこの水準を超えるときは重合開始剤の増量を必要とし、超高分子量重合体の分子量の低下、エマルジョンの安定性、皮膜の機械的性質、化学的性質を低下させる。反応系水相の酸素濃度は、例えば0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液中に電極を浸漬し、酸素濃度を0ppmに校正した溶存酸素濃度計（東亜電波工業（株））を用いて測定する。

【0012】反応に際してはまず所定量の水を釜に仕込む。これとは別に、所定量の単量体を所定量の水、ポリビニルアルコールでモノマー乳化し、その乳化物の粒子径を0.5 μ m以下とし、滴下漏斗に挿入する。次に、両者に窒素ガスをバブルし脱酸素する。反応系水相の溶存酸素が0.3ppm以下になった時点で、窒素ガスのバブリングを続けながら同様に溶存酸素を0.3ppm以下とした開始剤の滴下をする方法をとる。反応温度はレドックス系開始剤の分解温度であればその範囲内で自由に選ぶが、開始剤量が少ないので50℃以下好ましくは30℃以下が望ましい。

【0013】ポリビニルアルコールを保護安定剤とするアクリルエマルジョンを塗布した塗工物としては耐水性及び耐熱性の良いコーティング紙や紙管・塩ビ合板およびモルタルの混和剤や打継剤、耐熱性・耐水性の良い繊維や感熱紙・インクジェット用紙等の種々の用紙、耐水性良好な剥離紙等がある。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に説明するが、これらに限定されるものではない。

（実施例1）攪拌装置、温度計、コンデンサー、滴下ローター、窒素ガス通気管を備えたフラスコに水150部を仕込んだ。ビーカーにアクリル酸2-エチルヘキシル360部、メタクリル酸10部、ポリビニルアルコール（重合度500、鹼化度88mol%）30部に水440部を加えホモミキサーによって予備乳化を行い、さらに高圧ホモジナイザーを用いて、平均粒子径0.4 μ mのO/Wエマルジョンとした。乳化物及びフラスコに窒

素ガスを50～100ml/分、約2時間バブリングを続けると溶存酸素濃度は約0ppmになる。(溶存酸素濃度計は0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液で酸素濃度0ppmに較正する。)両系の酸素濃度が0ppm以下になったら、モノマー乳化物を4時間で滴下し、10%トープチルペルオキシド25部、10%ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート25部を5時間で滴下した。この間、系の温度は60℃±2℃に保つ。滴下終了後1時間同温度に保持し、熟成する。このエマルジョンの重合安定剤及び機械的安定性は良好であった。又、得られたエマルジョンを以下の項目について評価した。

【0015】(1) 乳化物粒子径

- (2) 不揮発分¹⁾
- (3) 重合安定性(グリッド量)²⁾
- (4) 機械的安定性³⁾
- (5) 皮膜の破断強度⁴⁾
- (6) 皮膜の破断時の伸度⁴⁾
- (7) 耐熱性⁵⁾

【0016】註:

- 1) エマルジョンを105℃1時間乾燥し不揮発分を測定し、全エマルジョンに対する重量百分率で求めた。
- 2) エマルジョンを120日パイレンネットでろ過し、その全エマルジョンに対する重量百分率で求めた。
- 3) マロンテスターを用いて、試料5.0g、荷重15kg、1000rpm、15分間の条件で負荷を与えた後、80メッシュの金網でろ過し、金網上に残留した凝固物の固形分重量を測定し、次式により凝固率(%)を求めた。

凝固率 = (凝固物の固形分重量) / (50 × エマルジョンの固形分濃度) × 100

- 4) チャック間隔10mm、伸張速度100mm/分
- 5) 耐熱性はバイブロンによる動的粘弾性が測定可能な上限温度で示した。

【0017】(実施例2) 実施例1において、アクリル酸2-エチルヘキシル360部、メタクリル酸10部の代わりに、アクリル酸ブチル90部、アクリル酸エチル180部、アクリロニトリル100部、ダイアセトンアクリルアミド8部、イタコン酸5部を用い、10%トープチルペルオキシド25部、10%ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート25部の代わりに4%クメンヒドロペルオキシド水溶液25部、4%ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート水溶液25部を用いた。それ以外は実施例1と同じ条件で重合した。このエマルジョンの重合安定性及び機械的安定性は良好であった。

【0018】(実施例3) 攪拌装置、温度計、コンデンサー、滴下ロート、窒素ガス通気管および酸素濃度計の電極を備えた1リットルフラスコに第一硫酸鉄0.00

2部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.01部および水140部を仕込んだ。この場合酸素濃度は一般的に5～10ppmである。1リットルビーカーにアクリル酸ブチル90部、アクリル酸エチル180部、アクリロニトリル100部、ダイアセトンアクリルアミド8部、イタコン酸5部、ポリビニルアルコール(重合度500、鹸化度88mol%)30部に水440部を加えホモキサーによって予備乳化を行い、さらに高圧ホモジナイザーを用いて、平均粒子径0.5μmのO/Wエマルジョンとした。乳化物及びフラスコに窒素ガスを50～100ml/分、約2時間バブリングを続けると溶存酸素濃度は約0ppmになる。(溶存酸素濃度計は0.5%重亜硫酸ソーダ水溶液で酸素濃度0ppmに較正する。)両系の酸素濃度が0ppm以下になったら、モノマー乳化物、0.4%クメンヒドロペルオキシド水溶液25部、0.4%ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート水溶液25部を4時間かけて滴下する。この間系の温度は32±2℃に保つ。滴下終了後、1時間同温度に保持し熟成する。冷却後25%アンモニア水を5部添加し中和する。このエマルジョンの重合安定性及び機械的安定性は良好であった。また、耐熱性良好な樹脂が得られた。

(実施例4)

【0019】実施例3において、ポリビニルアルコールを60部使用した。それ以外は実施例1と同じ条件で重合した。このエマルジョンの重合安定性及び機械的安定性は良好であった。また、耐熱性良好な樹脂が得られた。

【0020】(比較例1) ホモキサーのみで乳化を行い乳化物粒子径を0.2μmとした以外は実施例1と同じ条件で重合した。このエマルジョンの重合安定性は不良で多量のグリッドが発生し機械的安定性も不良であった。

【0021】(比較例2) 20%ポリビニルアルコールの使用量を0.185部とした以外は実施例1と同じ条件で重合した。このエマルジョンは、ポリビニルアルコールの使用量が少なすぎる為に乳化物粒子径が0.5μm以上になり重合安定性、機械的安定性も不良であった。

【0022】(比較例3) 滴下モノマーエマルジョン系の酸素濃度を+0.5ppmにした以外は実施例3と同様の条件で反応を開始した。滴下30分くらいで発熱が見られなくなり、モノマーの滞留が見られるようになり反応を中断した。得られたエマルジョンの諸性質を表1に示す。

【0023】

【表1】

	乳化物 粒子径 (μm)	不揮発分 (%)	重合安定性 グリッド量 (重量%)	機械的 安定性 (重量%)	皮膜の 破断強度 (kgf/cm^2)	皮膜の破断 時の伸度 (%)	耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例1	0.4	38.5	0.1	0.0	10	110	100
実施例2	0.4	36.7	0.1	0.0	180	1070	170
実施例3	0.4	35.0	0.1	0.0	280	550	320
実施例4	0.3	35.2	0.1	0.0	233	561	314
比較例1	1.2	37.5	4.9	40.1	0.3	測定不可	測定不可
比較例2	1.2	42.1	20.2	50.3	1	測定不可	測定不可
比較例3	0.4	重合不可	—	—	—	—	—

【0024】

【発明の効果】乳化物粒子径を $0.5\mu\text{m}$ 以下にすることでポリビニルアルコールを保護安定剤とするアクリルエマルジョンを安定に製造することが出来た。さらに水相の酸素濃度を 0.3ppm 以下に保持し、ヒドロペルオキシドまたは過硫酸塩を該単量体100重量部に対し $0.001\sim 0.2$ 重量部を含むヒドロペルオキシドー還

元剤—活性剤—キレート化剤または過硫酸塩—還元剤—活性剤からなるレドックス系開始剤を用いることにより、そこから得られる皮膜の強伸度、耐熱性等の諸物性の優れたポリビニルアルコールを保護安定剤とする超高分子量重合体アクリルエマルジョンを製造することが出来た。

【手続補正書】

【提出日】平成11年6月4日(1999.6.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】耐熱性を付与するため、超高分子量アクリルエマルジョンを製造するには、本発明で使用する重合開始剤の量を極めて少なくし、かつ、反応系水相の酸素濃度を 0.3ppm 以下に低く保持した条件で反応させ

ることが必要である。この条件は、単に反応系を窒素置換した程度では達成できないほどの低い溶存酸素濃度である。溶存酸素濃度がこの水準を超えるときは重合開始剤の増量を必要とし、超高分子量重合体の分子量の低下、エマルジョンの安定性、皮膜の機械的性質、化学的性質を低下させる。反応系水相の酸素濃度は、例えば 0.5% 重亜硫酸ソーダ水溶液中に電極を浸漬し、酸素濃度を 0ppm に校正した溶存酸素濃度計(東亜電波工業(株)製DDIC-3)を用いて測定する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09D 133/08

C09J 133/08

識別記号

FI

C09D 133/08

C09J 133/08

(参考)

4J100

Fターム(参考) 4J002 BE022 BE032 BG041 BG051
BG061 GH02 GJ01 GK02
HA07
4J011 AA05 AA08 BA08 BB01 BB02
DA01 KA16 KB08 KB22 KB29
4J015 CA03 CA05
4J038 CE022 CG141 CH031 CH041
JA66 KA03 MA08 MA10 MA14
NA11 NA14 NA26 PC04 PC06
PC10
4J040 DD022 DF041 DF051 HA256
HB41 HD41 JA03 KA21 KA38
LA01 LA05 LA06 LA08 QA01
4J100 AB02Q AJ02Q AJ08Q AL03P
AL04P AM02Q AM17Q AM19Q
AM21Q AS03Q AS07Q BA14Q
CA01 CA04 DA22 DA50 DA51
EA09 FA03 FA20 JA01 JA03
JA11 JA13